

Patent number: JP5206036

Publication date: 1993-08-13

Inventor: AOYANAGI KATSUNOBU; others: 02

Applicant: RIKAGAKU KENKYUSHO

Classification:

- international: H01L21/205

- european:

Application number: JP19920014991 19920130

Priority number(s):

PURPOSE: To make it possible to form a thin film having an excellent in-plane uniformity, ALE condition, crystal quality, acute steepness of heterointerface, and others without damaging a substrate.

100-1162-Sub B-Serial 4443-2DD-PBDBOC 0.TDV-M5706026

התאחדות

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-206036

(43) 公開日 平成5年(1993)8月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205		7454-4M		
// H 0 1 L 21/20		9171-4M		

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21) 出願番号 特願平4-14991

(22) 出願日 平成4年(1992)1月30日

(71) 出願人 000006792

理化学研究所

埼玉県和光市広沢2番1号

(72) 発明者 青柳 克信

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

(72) 発明者 尾笹 一成

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

(72) 発明者 目黒 多加志

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

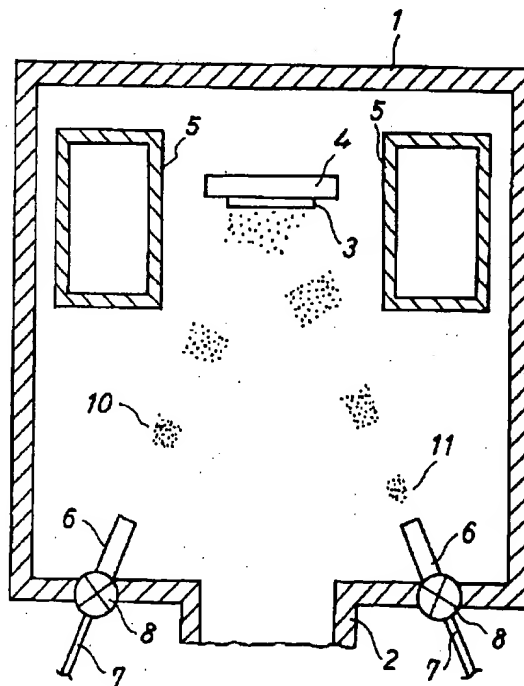
(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 成膜方法および成膜装置

(57) 【要約】

【目的】 基板に損傷を与えることなく、面内均一性、ALE条件、結晶の質、ヘテロ界面の急峻性等が良好な薄膜を形成することのできる成膜方法および成膜装置を提供する。

【構成】 所定の真空度に設定した真空チャンバ1内に基板3を配設して加熱するとともに、基板3に向けて配置されたノズル6およびこのノズル6に近接して設けられた高速開閉バルブ8を有するガス射出機構によって、基板3に向けて所定の原料ガスを断続的あるいは連続的に噴出させ、基板3面に結晶を成長させて成膜を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の真空中に設定した真空チャンバ内に基板を配設して加熱するとともに、前記基板に向けて配置されたノズルおよびこのノズルに近接して設けられた開閉弁を有するガス射出機構によって、前記基板に向けて所定の原料ガスを断続的あるいは連続的に噴出させ、前記基板面に結晶を成長させて成膜を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 所定の真空中に設定可能に構成された真空チャンバと、

前記真空チャンバ内に配設され、成膜を行う基板を支持および加熱する基板支持機構と、

前記基板に向けて配置されたノズルおよびこのノズルに近接して設けられた開閉弁を有し、前記基板に向けて所定の原料ガスを断続的あるいは連続的に噴出させるガス射出機構とを具備したことを特徴とする成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、GaAsの薄膜等を、気相成長により形成する成膜方法および成膜装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、基板表面に、例えばGaAsの薄膜等を成膜する方法として、真空チャンバ内に設けた基板を加熱し、この真空チャンバ内に所定の原料ガスを導入して、熱分解により基板表面に結晶を成長させて成膜する方法や、荷電粒子を用いて基板表面に結晶を成長させ、成膜する方法等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した方法のうち、荷電粒子を用いた従来の成膜方法では、数十eV～数百eV以上のエネルギーを有する荷電粒子が基板に作用するため、基板が損傷を受けるという問題がある。また、熱分解を用いた従来の成膜方法では、このような問題は起きないが、原料ガスの切り替えを速やかに行うことが困難であり、ヘテロ界面の急峻性が損なわれたり、反応の制御性が悪く、面内均一性、ALE条件、結晶の質等を改善することが望まれている。

【0004】 本発明は、かかる従来の事情に対処してなされたもので、基板に損傷を与えることなく、面内均一性、ALE条件、結晶の質、ヘテロ界面の急峻性等が良好な薄膜を形成することのできる成膜方法および成膜装置を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の成膜方法は、所定の真空中に設定した真空チャンバ内に基板を配設して加熱するとともに、前記基板に向けて配置されたノズルおよびこのノズルに近接して設けられた開閉弁を有するガス射出機構によって、前記基板に向けて所定の原料ガスを断続的あるいは連続的に噴出させ、前記

基板面に結晶を成長させて成膜を行うことを特徴とする。

【0006】 また、本発明の成膜装置は、所定の真空中に設定可能に構成された真空チャンバと、前記真空チャンバ内に配設され、成膜を行う基板を支持および加熱する基板支持機構と、前記基板に向けて配置されたノズルおよびこのノズルに近接して設けられた開閉弁を有し、前記基板に向けて所定の原料ガスを断続的あるいは連続的に噴出させるガス射出機構とを具備したことを特徴とする。

【0007】

【作用】 上記構成の本発明の成膜方法および成膜装置では、ノズルに近接して設けられた開閉弁を開閉することにより、ノズルから基板に向けて断続的あるいは連続的に勢い良く、原料ガスを噴出させる。すなわち、この原料ガスは、ガス供給配管内の圧力と、真空チャンバ内の圧力との差によって基板方向に大きな速度を持つ分子だけが引き出され、進行方向の運動エネルギーの成分が、これと垂直な運動エネルギーの成分に比べて非常に大きな指向性の高い、ガス流として（断続供給の場合は高密度の短時間分子パルスとして）基板に供給される。

【0008】 すなわち、本発明によれば、図3に示すように、ノズルから射出するガス分子は、進行方向の速度成分についてはある値を中心とする比較的狭い分布（a）を示し、進行方向と垂直な速度成分（b）についてはほぼゼロである。これに対して、熱分解を用いた従来の方法による場合、原料ガスを真空チャンバ内に供給するノズルと、開閉弁との間等の配管内において、ガス分子の進行方向の速度成分が減少し、図4に示すように、進行方向の速度成分（a）および進行方向と垂直な速度成分（b）ともに、不揃いな広い分布となっている。

【0009】 このように、指向性の高い高密度のガス流によって成膜を行うと、基板に損傷を与えることがなく、良質な薄膜を形成することができる。

【0010】 すなわち、他のガス分子がほとんどない状態で、運動エネルギーの高い所定のガス分子を基板面に供給することができるので、マイグレーションを促進させることができ、質の良い結晶を成長させることができる。また、断続供給の場合にはガス分子が基板面に到達する時間の制御性が高くなるので、反応時間の位相が揃った状態で成膜を行うことができ、面内均一性、ALE条件の改善を図ることができる。さらに、原料供給の高速切り替えを行うことができ、ヘテロ界面の急峻性を向上させることができる。

【0011】 なお、原料ガスとしては、例えば、3族原料の場合、トリメチルガリウム等の有機金属あるいは塩化ガリウム等の塩化物、5族原料の場合、アルシンやホスフィン等の水素化物、トリメチル砒素等の有機金属、塩化砒素等の塩化物等を用いることができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面を参照して説明する。

【0013】図1は、本発明の一実施例の装置の構成を示すもので、図において符号1は縦断面がほぼ円形に形成された円筒状の真空チャンバを示している。この真空チャンバ1には、真空ポンプ（図示せず）等に接続された排気配管2が配設されており、内部を所定の真空度に設定することができるよう構成されている。

【0014】また、上記真空チャンバ1内には、加熱用ヒータ（図示せず）を備え、基板3を保持しつつ、この基板3を加熱可能に構成されたホルダ4が設けられており、このホルダ4の周囲には、液体窒素によって冷却可能に構成された液体窒素シュラウド5が設けられている。

【0015】また、真空チャンバ1内には、上記ホルダ3に向けて突出する如く、2つのノズル6が設けられている。これらのノズル6は、いわゆる断熱膨脹ノズルであって、図2にその横断面を示すように、ガス通路6aには、隘路6bが形成されており、この隘路6bの両側には、隘路6bに向けてガス通路断面が徐々に小さくなるようテーパ部6c、6dが形成されている。さらに、これらのノズル6にはそれぞれガス供給配管7が接続されており、ガス供給配管7には、ノズル6に近接して高速開閉バルブ8が介挿されている。

【0016】なお、この高速開閉バルブ8としては、1ミリ秒ないし10ミリ秒程度の時間で開閉可能なものを使用する。また、ノズル6と高速開閉バルブ8とはできるだけ近接して配置し、少なくともこれらの間が直線的に結ばれ、高速開閉バルブ8の開閉に伴って、ガス供給配管7側からノズル6側へ、これらの間の圧力差によって噴出するガス分子の噴出方向の運動エネルギーが損なわれないようにする必要がある。

【0017】このように構成されたノズル6等のガス供給機構は、供給するガス種の数に応じて設けられるものであり、例えば3種類のガスを供給しながら成膜を実施する場合は、3つ設ける必要がある。

【0018】以下、上記構成の装置を用いて、断続的に原料供給を行って、基板3上にGaAsの薄膜を形成する場合について説明する。

【0019】まず、一方のガス供給配管7に、トリメチルガリウム ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Ga}$) を供給することのできる原料ガス供給源を接続し、もう一方のガス供給配管7に、アルシン (AsH_3) を供給することのできる原料ガス供給源を接続する。なお、トリメチルガリウムの場合、原料ガス供給源からの圧力は、0.1～0.2気圧程度となる。また、アルシンについては、0.1～20気圧程度となる。

【0020】そして、ホルダ4に基板3を配置して、この基板3を200～600℃に加熱し、高速開閉バルブ8を

所定パルス幅、例えば50ミリ秒以下程度となるように、交互に断続的に開閉する。すると、図1に模式的に示すように、トリメチルガリウムガス分子の分子パルス10、アルシンガス分子の分子パルス11が、交互に基板3表面に到達し、基板3上にGaAsの薄膜が形成される。

【0021】このように、本実施例では、ノズル6（断熱膨脹ノズル）の直前で高速開閉バルブ8を開閉するので、ガス供給配管7内の圧力と、真空チャンバ1内の圧力との差によってガス分子が加速され、図3に示したように、進行方向の運動エネルギーの成分が、これと垂直な運動エネルギーの成分に比べて非常に大きな指向性の高い、高密度の短時間分子パルスが基板3に供給される。なお、この時の分子パルス（ガス分子）の持つエネルギーは、100meV～1eV程度であると推定される。これは、従来の荷電粒子を用いた結晶成長および、熱分解による結晶成長の中間のエネルギー領域である。

【0022】したがって、他のガス分子がほとんどない状態で、運動エネルギーの高い所定のガス分子を基板3に供給することができるので、マイグレーションを促進させることができ、質の良い結晶を成長させることができる。また、ガス分子が基板3に到達する時間の制御性が高くなるので、反応時間の位相が揃った状態で成膜を行うことができ、面内均一性、ALE条件の改善を図ることができる。さらに、原料供給の高速切り替えを行うことができ、ヘテロ界面の急峻性を向上させることができる。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成膜方法および成膜装置によれば、基板に損傷を与えることがなく、また、マイグレーションの促進により、良好な結晶を得ることができる。断続供給の場合には、さらに、反応の時間位相が揃うので、面内均一性およびALE条件の改善を計ることができるとともに、原料ガスを高速で切り替えることができるので、ヘテロ界面の急峻性を確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の成膜装置の構成を示す図。

【図2】図1の成膜装置の要部構成を拡大して示す図。

【図3】本発明方法におけるガス分子の運動エネルギーの状態を説明するための図。

【図4】従来方法におけるガス分子の運動エネルギーの状態を説明するための図。

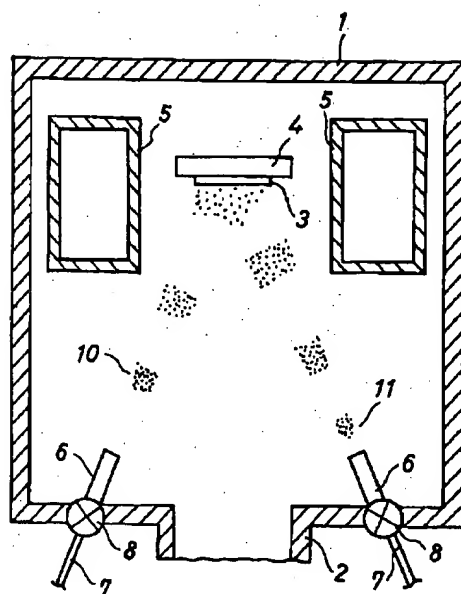
【符号の説明】

- 1 真空チャンバ
- 2 排気配管
- 3 基板
- 4 ホルダ
- 5 液体窒素シュラウド
- 6 ノズル

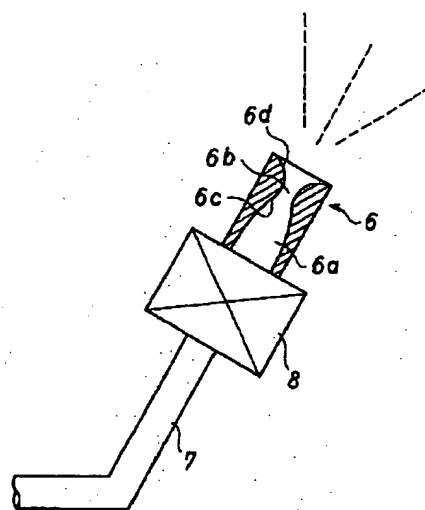
- 7 ガス供給配管
8 高速開閉バルブ

- 10 トリメチルガリウムガス分子の分子パルス
11 アルシンガス分子の分子パルス

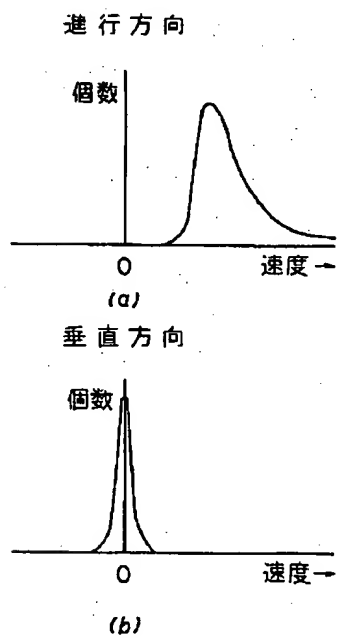
【図1】



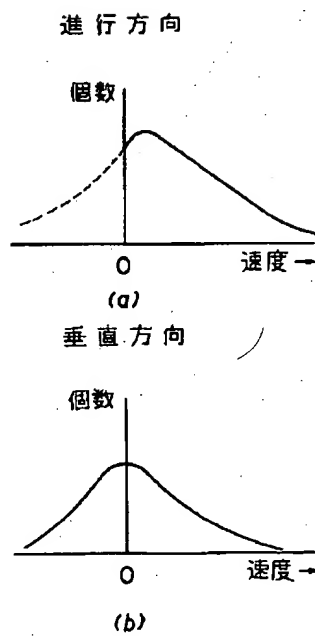
【図2】



【図3】



【図4】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A membrane formation method characterized by making predetermined material gas blow off intermittently or continuously towards said substrate, and forming membranes by growing up a crystal into said substrate side according to a gas ejection device in which it has open clausilium prepared by approaching a nozzle arranged towards said substrate, and this nozzle while arranging and heating a substrate in a vacuum chamber set as a predetermined degree of vacuum.

[Claim 2] The membrane-formation equipment characterized by to provide the gas-ejection device it is arranged in a vacuum chamber constituted possible [a setup to a predetermined degree of vacuum], and said vacuum chamber, have open clausilium prepared by approaching a substrate support device in which a substrate which forms membranes is supported and heated, a nozzle arranged towards said substrate, and this nozzle, and make predetermined material gas blow off intermittently or continuously towards said substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the membrane formation method and membrane formation equipment which form the thin film of GaAs etc. with vapor growth.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of heating the substrate formed in the vacuum chamber as a method of forming the thin film of GaAs etc., introducing predetermined material gas in this vacuum chamber, growing up a crystal into the substrate surface by the pyrolysis, and forming membranes on the substrate surface, from the former, the method of growing up a crystal into the substrate surface using a charged particle, and forming membranes, etc. are learned.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the conventional membrane formation method using a charged particle, in order that the charged particle which has energy dozens of eV - hundreds of eV or more may act on a substrate, there is a problem that a substrate receives damage among the methods mentioned above. Moreover, by the conventional membrane formation method using a pyrolysis, although such a problem does not occur, it is difficult to change material gas promptly, and the ***** of a hetero interface is spoiled, or the controllability of a reaction is bad and to improve the homogeneity within a field, ALE conditions, the quality of a crystal, etc. is desired.

[0004] This invention tends to offer the membrane formation method that the ***** of the homogeneity within a field, ALE conditions, the quality of a crystal, and a hetero interface etc. can form a good thin film, and membrane formation equipment, without having coped with this conventional situation, having been made and doing damage to a substrate.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Namely, while a membrane formation method of this invention arranges and heats a substrate in a vacuum chamber set as a predetermined degree of vacuum It is characterized by making predetermined material gas blow off intermittently or continuously towards said substrate, and forming membranes by growing up a crystal into said substrate side according to a gas ejection device in which it has open clausilium prepared by approaching a nozzle arranged towards said substrate, and this nozzle.

[0006] Moreover, a vacuum chamber which membrane formation equipment of this invention consisted of possible [a setup to a predetermined degree of vacuum], A substrate support device in which a substrate which forms membranes by being arranged in said vacuum chamber is supported and heated, It has open clausilium prepared by approaching a nozzle arranged towards said substrate, and this nozzle, and is characterized by providing a gas ejection device in which predetermined material gas is made to blow off intermittently or continuously towards said substrate.

[0007]

[Function] It is energetic and material gas is made to blow off intermittently or continuously towards a nozzle to a substrate by opened and closing the open clausilium prepared by approaching a nozzle with the membrane formation method of this invention of the above-mentioned configuration, and membrane formation equipment. That is, only the molecule to which this material gas has a big speed in the direction of a substrate according to the difference of the pressure in gas supply piping and the pressure in a vacuum chamber is pulled out, and is supplied to a substrate compared with the component of kinetic energy with the component of the kinetic energy of a travelling direction perpendicular to this as a gas stream with very big, high directivity (in intermittence supply, it is a short-time molecule pulse of high density).

[0008] That is, according to this invention, as shown in drawing 3, the gas molecule injected from a nozzle shows comparatively narrow distribution (a) centering on a certain value about the velocity component of a travelling direction, and is zero mostly about a velocity component (b) perpendicular to a travelling direction. On the other hand, when based on the conventional method using a pyrolysis, the velocity component of the travelling direction of a gas molecule decreases in piping between the nozzle which supplies material gas in a vacuum chamber, and open clausilium etc., and as shown in drawing 4, the velocity component (a) of a travelling direction and the velocity component (b) perpendicular to a travelling direction serve as irregular large distribution.

[0009] Thus, if membranes are formed according to the gas stream of directive high high density, damage cannot be done to a substrate and a good thin film can be formed.

[0010] That is, in the condition that other gas molecules cannot almost be found, since a predetermined gas molecule with high kinetic energy can be supplied to a substrate side, migration can be promoted and a high quality crystal can be grown up. Moreover,

since the controllability of the time amount to which a gas molecule arrives at a substrate side becomes high in intermittence supply, after the phase of reaction time has gathered, membranes can be formed, and an improvement of the homogeneity within a field and ALE conditions can be aimed at. Furthermore, the high-speed change of feeding can be performed and the ***** of a hetero interface can be raised.

[0011] In addition, in the case of 3 group raw materials, in the case of chlorides, such as organic metals, such as trimethylgallium, or a gallium chloride, and 5 group raw materials, as material gas, chlorides, such as organic metals, such as hydrides, such as an arsine and a phosphine, and trimethyl arsenic, and an arsenic chloride, etc. can be used, for example.

[0012]

[Example] Hereafter, one example of this invention is explained with reference to a drawing.

[0013] Drawing 1 shows the configuration of the equipment of one example of this invention, and the sign 1 shows the vacuum chamber of the shape of a cylinder in which the longitudinal section was formed almost circularly in drawing. The exhaust pipe arrangement 2 connected to the vacuum pump (not shown) etc. is arranged by this vacuum chamber 1, and it is constituted so that the interior can be set as a predetermined degree of vacuum.

[0014] Moreover, in the above-mentioned vacuum chamber 1, having a heater for heating (not shown) and holding a substrate 3, the holder 4 constituted possible [heating of this substrate 3] is formed, and the liquid nitrogen shroud 5 constituted by liquid nitrogen possible [cooling] is formed around this holder 4.

[0015] Moreover, it is 2 so that it may project towards the above-mentioned holder 3 in the vacuum chamber 1. The nozzle 6 of ** is formed. These nozzles 6 are the so-called adiabatic expansion nozzles, and as that cross section is shown in drawing 2, **** 6b is formed in gas-passageway 6a, and the taper sections 6c and 6d are formed in the both sides of this **** 6b so that a gas-passageway cross section may become small gradually towards **** 6b. Furthermore, the gas supply piping 7 is connected to these nozzles 6, respectively, a nozzle 6 is approached and the high-speed closing motion bulb 8 is inserted in the gas supply piping 7.

[0016] In addition, as this high-speed closing motion bulb 8, it is 1. What can be opened and closed by the time amount of a ms thru/or 10 ms degree is used. Moreover, a nozzle 6 and the high-speed closing motion bulb 8 approach as much as possible, and are arranged, between these is connected linearly at least, and the kinetic energy of the jet direction of the gas molecule spouted from the gas supply piping 7 side by the differential pressure between these to a nozzle 6 side needs to be made not to be spoiled with closing motion of the high-speed closing motion bulb 8.

[0017] Thus, it is prepared according to the number of the types of gas to supply, and the gas supply device of the constituted nozzle 6 grade is 3. It is 3 when forming membranes, supplying the gas of a class. There is ***** necessity.

[0018] Hereafter, using the equipment of the above-mentioned configuration, feeding is performed intermittently and the case where the thin film of GaAs is formed on a substrate 3 is explained.

[0019] First, the material gas source of supply which can supply trimethylgallium (C_3H_9Ga) to one gas supply piping 7 is connected, and the material gas source of supply which can supply an arsine (AsH_3) at another gas supply piping 7 is connected. In addition, in the case of trimethylgallium, the pressure from a material gas source of supply is 0.1-0.2. It becomes an atmospheric-pressure degree. Moreover, about an arsine, it becomes 0.1 - 20 atmospheric-pressure degree.

[0020] And the high-speed closing motion bulb 8 is intermittently opened [a substrate 3 is arranged to a holder 4 and this substrate 3 is heated to 200 - 600 **, and] by turns and closed so that it may become predetermined pulse width, for example, a 50 or less mses degree. Then, as typically shown in drawing 1, the molecule pulse 10 of a trimethylgallium gas molecule and the molecule pulse 11 of an arsine gas molecule arrive at the substrate 3 surface by turns, and the thin film of GaAs is formed on a substrate 3.

[0021] Thus, in this example, since the high-speed closing motion bulb 8 is opened and closed just before a nozzle 6 (adiabatic expansion nozzle), a gas molecule is accelerated according to the difference of the pressure in the gas supply piping 7, and the pressure in the vacuum chamber 1, and as shown in drawing 3, compared with the component of kinetic energy with the component of the kinetic energy of a travelling direction perpendicular to this, the short-time molecule pulse of high density with very big, high directivity is supplied to a substrate 3. In addition, it is presumed that the energy which the molecule pulse at this time (gas molecule) has is 100meV - 1 eV degree. This is the middle energy field of the crystal growth which used the conventional charged particle, and the crystal growth by the pyrolysis.

[0022] Therefore, in the condition that other gas molecules cannot almost be found, since a predetermined gas molecule with high kinetic energy can be supplied to a substrate 3, migration can be promoted and a high quality crystal can be grown up. Moreover, since the controllability of the time amount to which a gas molecule reaches a substrate 3 becomes high, after the phase of reaction time has gathered, membranes can be formed, and an improvement of the homogeneity within a field and ALE conditions can be aimed at. Furthermore, the high-speed change of feeding can be performed and the ***** of a hetero interface can be raised.

[0023]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the membrane formation method of this invention, and membrane formation equipment, damage cannot be done to a substrate and a good crystal can be obtained by promotion of migration. In intermittence supply, further, since material gas can be changed at high speed while being able to measure an improvement of the homogeneity within a field, and ALE conditions, since the time phase of a reaction gathers, the steep nature of a hetero interface is securable.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the configuration of the membrane formation equipment of one example of this invention.

[Drawing 2] Drawing expanding and showing the important section configuration of the membrane formation equipment of drawing 1.

[Drawing 3] Drawing for explaining the condition of the kinetic energy of the gas molecule in this invention method.

[Drawing 4] Drawing for explaining the condition of the kinetic energy of the gas molecule in the conventional method.

[Description of Notations]

1 Vacuum Chamber

2 Exhaust Pipe Arrangement

3 Substrate

4 Holder

5 Liquid Nitrogen Shroud

6 Nozzle

7 Gas Supply Piping

8 High-speed Closing Motion Bulb

10 Molecule Pulse of Trimethylgallium Gas Molecule

11 Molecule Pulse of Arsine Gas Molecule

[Translation done.]